ÜBER DIE EINWIRKUNG DER SCHWEFLIGEN SÄURE AUF AROMATISCHE HYDROXYLAMINE

DIPLOM-INGENIEUR BERNHARD FÜRST.

Über die

Einwirkung der schwefligen Säure

auf aromatische Hydroxylamine.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Vorgelegt von
Diplom-Ingenieur **Bernhard Fürst**
aus **Pöstyén**, Ungarn.

Referent:
Professor Dr. A. Lipp.

Korreferent:
Professor Dr. W. Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juli 1911.

München.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.
1912.

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule in München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Lipp, auf dessen Anregung hin und unter dessen Leitung meine Arbeit entstand, für seine tatkräftige Unterstützung auch an dieser Stelle bestens zu danken. Ebenso sage ich herzlichen Dank für manche wertvolle Anregungen, die mir Herr Prof. Dr. G. Rohde aus seinem reichen Wissen gegeben hat.

Ueber die Einwirkung von schwefliger Säure auf organische Hydroxylaminverbindungen hat im Jahre 1891 zuerst Schmidt[1]) Untersuchungen angestellt. Er unterwarf Benzyl- und Dibenzylhydroxylamin der Einwirkung dieser Säure und gelangte dadurch zu den Sulfaminsäuren der Form: $C_6H_5CH_2NHSO_3H$ und $C_6H_5N(SO_3H)CH_2-C_6H_5$.

Die Reaktion war hiebei analog verlaufen, wie bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf das Hydroxylamin selbst, wobei Raschig[2]) unter Anwendung des salzsauren Salzes und wässeriger schwefliger Säure die Amidosulfosäure erhalten hatte:

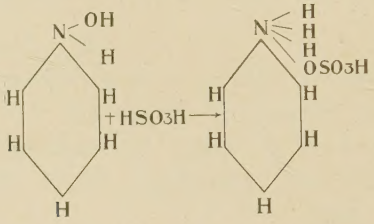
$$H_2NOH + HSO_3H = H_2N-SO_3H + H_2O.$$

Als es im Jahre 1894 Bamberger[3]) und Wohl[4]) unabhängig voneinander gelungen war, aromatische Hydroxylamine darzustellen, unternahm es Brettschneider[5]), veranlaßt von E. v. Meyer, der auch die Anregung zur Arbeit von Schmidt gegeben hatte, das Verhalten derartiger Hydroxylamine gegen schweflige Säure zu untersuchen. Er verfuhr dabei so, daß er in eine 60%ige alkolische Lösung des aromatischen Hydroxylamins schweflige Säure einleitete, und fand, daß in diesem Falle ein Gemisch von einer Aminosulfosäure und dem schwefelsauren Salze der entsprechenden Aminoverbindung entsteht. Das Verhältnis beider hängt sehr von den bei der Reaktion, die unter starker Wärmeentwicklung verläuft, eingehaltenen Bedingungen ab. Wird bei der Ausführung der Reaktion nicht gekühlt, so entsteht vorwiegend das schwefelsaure Salz der Aminoverbindung mit wenig Aminosulfosäure.

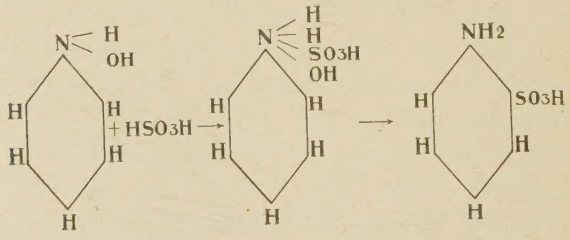
[1]) J. pr. [2] 55. 286.
[2]) Ann. chem. 242. 209.
[3]) B. 27. 1347.
[4]) B. 27. 1432.
[5]) J. pr. [2.] 55. 286.

Sorgt man jedoch dafür, daß die Temperatur während der Reaktion 10° nicht übersteigt, so wird die Ausbeute an Aminosulfosäure günstiger und unter Umständen kann letztere auch als allein entstehendes Produkt erhalten werden.

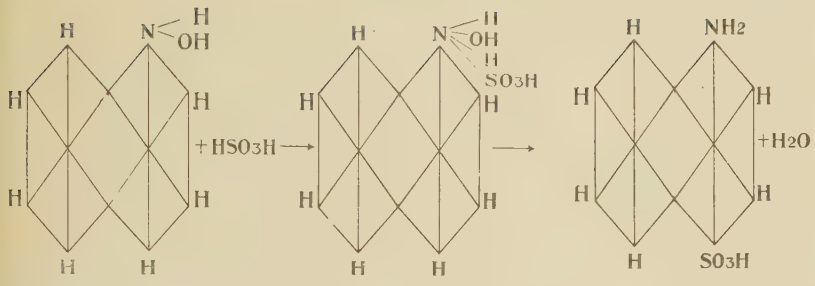
Die Entstehung der schwefelsauren Aminoverbindung findet unter Oxydation der schwefligen Säure und Reduktion des Hydroxylamins statt, beispielsweise beim Phenylhydroxylamin nach dem Schema:



Das Entstehen der Aminosulfosäure erklärt Brettschneider so, daß sich primär die schweflige Säure an den Stickstoff des Hydroxylamins, welcher fünfwertig wird, anlagert und daß dann die Sulfogruppe unter Wasseraustritt an ein Kern-Kohlenstoffatom wandert. Die Sulfogruppe soll dabei für gewöhnlich eine Orthostellung aufsuchen.



Eine Ausnahme bildete lediglich das a-Naphtylhydroxylamin, welches p-Naphtylaminsulfosäure lieferte. Diese Abweichung begründet Brettschneider damit, daß er dem Naphtalin zwei Benzolringe mit Diagonalbindung zugrunde legt; der Parakohlenstoff befindet sich dann, ebenso wie ein Orthokohlenstoffatom, in unmittelbarer Verknüpfung mit dem stickstofftragenden Kohlenstoffatom:



Ohne Kenntnis der Arbeit von Brettschneider hatten Bamberger und Hindermann[1]) einige Zeit nachher schweflige Säure auf Phenylhydroxylamin einwirken lassen und waren hierbei zu einer Säure gelangt, die sie für Sulfanilsäure hielten. Von E. v. Meyer auf die Arbeit von Brettschneider aufmerksam gemacht, erklärten sie aber später die Säure ebenfalls für Orthoanilinsulfosäure. Von der Bildung zweier Säuren erwähnen sie nichts.

Vor einiger Zeit fand nun Schertel[2]), als er nach der Methode von Brettschneider reine Orthoanilinsulfosäure darstellen wollte, um dieselbe für die Synthese von Chinolinorthosulfosäure zu benutzen, daß hier im Gegensatz zu den Angaben von Brettschneider, Bamberger und Hindermann zwei Säuren entstehen und zwar Ortho- und Paraanilinsulfosäure. Die Orthoanilinsulfosäure erhielt er in derben Platten, während die Parasäure in leichten Plättchen auskrystallisierte. Da Schertel seine Beobachtung nicht weiter verfolgen konnte, wurde die weitere Untersuchung mir übertragen.

Hauptsächlich war mir zur Aufgabe gestellt, zu prüfen, ob die von Schertel entdeckte Tatsache der Bildung zweier Aminosulfosäuren auch für die Homologen des Phenylhydroxylamins zutrifft. Außerdem habe ich aber zunächst noch einmal die Einwirkung der schwefligen Säure auf Phenylhydroxylamin selbst einer gründlichen Untersuchung unterworfen.

---

[1]) B. 30. 654.

[2]) Diss. Techn. Hochschule München 1910.

I.

Einwirkung von schwefliger Säure auf Phenylhydroxylamin.

Das zu diesem Zwecke nötige Phenylhydroxylamin habe ich nach der von Wohl[1]) angegebenen Zinkstaubmethode dargestellt.

100 gr Nitrobenzol löste ich in 420 ccm³ 60% heißem Alkohol, gab 10 g wasserfreies Calciumchlorid hinzu und trug unter Rückflußkühlung und Umrühren innerhalb einer Viertelstunde 125 g Zinkstaub in die heiße klare Lösung ein. Das Gemisch erhitzt sich dabei so, daß Kühlung nötig ist. Nach Eintragen der letzten Portion Zinkstaub, ließ ich die Reaktion noch fünf Minuten im Gange und kühlte dann rasch ab, indem ich den ganzen Kolben in kaltes Wasser tauchte. Die Reationsflüssigkeit trennte ich vom überschüssigen Zinkschlamm durch Absaugen und Nachwaschen mit etwas stärkerem Alkohol. Sie besaß eine schöne orangerote Farbe.

Da sich das Phenylhydroxylamin bei längerem Erhitzen sehr leicht zersetzt, so empfiehlt es sich, den Alkohol im Vakuum bei möglichst tiefer Temperatur abzudestillieren. Dadurch wird die Ausbeute sehr gesteigert und zweitens erhält man dann das Phenylhydroxylamin fest, während es, wenn man die Destillation bei gewöhnlichem Druck vornimmt, zunächst gewöhnlich flüssig bleibt. Wird das so gewonnene Phenylhydroxylamin mit Ligroin gewaschen, so resultiert ein schönes weißes Produkt, welches bei 80° schmilzt.

Die Ausbeute beträgt 32 g, was 36% der Theorie entspricht.

Ich habe auch versucht, das Phenylhydroxylamin nach

[1]) B. 27. 1432.

der von Wislicenus und Kaufmann[1]) angegebenen Methode darzustellen, nach welcher Nitroverbindungen mit Aluminiumamalgam reduziert werden. Das Aluminiumamalgam selbst stellte ich vorschriftsgemäß dar, indem ich feingekörnten Aluminiumgrieß mit Aether entölte und mit einer 10% Natronlauge bis zur kräftigen Wasserstoffentwicklung behandelte. Nach dreimaligem kräftigem Abspülen brachte ich dann zu dem noch mit Wasser bedeckten Aluminium für einige Sekunden eine kleine Menge einer einprozentigen Quecksilberlösung, wusch dann wieder mit Wasser aus, bis der bei der Einwirkung des Quecksilberchlorids auftretende schwarze Schlamm und das Quecksilberchlorid selbst vollständig weggespült war und wiederholte dann, um mit Sicherheit ein gutes Präparat zu erhalten, die ganze Operation noch einmal. Zum Schluß habe ich noch mit Alkohol und Aether abgespült.

Die Reduktion des Nitrobenzols führte ich aus, indem ich 20 g Nitrobenzol in der zehnfachen Menge Aether löste, hierzu etwas weniger Aluminiumamalgam gab, als das Gewicht des Nitrobenzols betrug und nun 20 g Wasser in solchen Portionen hinzufügte, daß der Aether während der ganzen Reaktion in lebhaftem Sieden blieb.

Um ein zu starkes Aufschäumen des Aethers zu vermeiden, muß man zeitweilig mit Eis kühlen. Die Reaktion darf höchstens 5—10 Minuten im Gange bleiben. Es wird dann rasch abgekühlt, abgenutscht und mit Aether nachgewaschen. Durch Abdestillieren des Aethers erhält man dann das Phenylhydroxylamin selbst. Die Ausbeute an demselben war bei mehreren Versuchen nicht besser, als bei der Zinkstaubmethode. Sie betrug im Mittel bei Anwendung von 20 g Nitrobenzol 6,5—7 g Phenylhydroxylamin. Daß sie so gering war, trotzdem Wislicenus und Kaufmann 85 Prozent erhalten haben, hängt meiner Ansicht nach von der Art und Beschaffenheit des Aluminiumamalgams ab. Außerdem ist es schwer, diejenigen Ver-

[1]) J. pr. [2.] 54. 55.

hältnisse herauszufinden, bei denen die Reaktion am günstigsten verläuft.

Sulfurierung des Phenylhydroxylamins.

30 gr von dem nach Wohl erhaltenen Phenylhydroxylamin löste ich in 200 ccm 60 %igem Alkohol und leitete unter Eiskühlung gasförmige schweflige Säure ein, die ich durch Eintropfen von concentrierter Schwefelsäure auf concentrierte Natriumbisulfitlösung darstellte.

Nach kurzer Dauer der Einwirkung der schwefligen Säure auf die Hydroxylaminlösung fielen Blättchen aus, und nach einiger Zeit trat eine plötzliche Dunkelfärbung ein. In diesem Moment unterbrach ich die Einwirkung der schwefligen Säure, filtrierte die entstandenen Blättchen an der Nutsche rasch ab und ließ dann auf das Filtrat weiter schweflige Säure einwirken. Die erhaltenen Blättchen krystallisierte ich aus Wasser um und erhielt so derbere, zugespitzte, glasglänzende, strahlig angeordnete rhombische Tafeln mit einer Mittellinie und Streifung parallel den Kanten. Wenn sie längere Zeit liegen blieben, so verwitterten sie und wurden undurchsichtig. Beim Erhitzen im Toluolbade gaben sie $1^1/_2$ Mol. Wasser ab.

1,8768 g Säure verloren 0,2466 g H_2O = 13,1 % H_2O } berechn.
1,5142 » » » 0,1872 » » = 12,36 % H_2O } 13,77 %.

Alle diese Eigenschaften sind charakteristisch für die Sulfanilsäure und es ist also dadurch bewiesen, erstens, daß zwei Säuren entstehen, zweitens, daß die Parasäure vor der Orthosäure ausfällt.

Bei weiterem Einleiten von schwefliger Säure in das Filtrat fiel noch eine weitere Menge von Säure aus, die der Hauptsache nach aus schwereren und derberen Krystallen bestand, jedoch mit Beimengungen von Blättchen, die durch Schlemmen leicht abgetrennt werden können. Verfährt man in dieser Weise, so fällt die langwierige von Schertel beschriebene Trennung der beiden Säuren weg. Nach zwei- bis dreimaligem Umkristallisieren aus Wasser bekommt

man die Orthosäure rein. Sie besteht im Gegensatz zur Sulfanilsäure aus sechseckigen Tafeln ohne irgendwelche Streifung Die Krystalle behalten auch bei längerem Liegen an der Luft ihren Glanz und geben auch bei längerem Erhitzen im Toluolbade kein Wasser ab. Sie enthalten demzufolge kein Krystallwasser.

2,4148 g Säure gaben 0,0048 g H_2O = 0,2% H_2O.

Die Ausbeute an umkrystallisierten reinen Säuren betrug 2 g Sulfanilsäure und 4 g Orthoanilinsulfosäure.

Einen weiteren Versuch habe ich angestellt, um zu ermitteln, wie sich die Ausbeute in dem Falle gestaltet, wenn man das Phenylhydroxylamin zuvor nicht isoliert, sondern direkt in das vom Zinkstaub befreite Reaktionsgemisch schweflige Säure einleitet. In diesem Falle wirkt das vorhandene Chlorcalcium hindernd, da es von der bei der Reaktion entstehenden Schwefelsäure als Calciumsulfat gefällt wird, welches die Trennung der Säuren erschwert und sich auch selbst von den Säuren schwer trennen läßt.

Aus diesem Grunde ist es vorteilhafter, im obigen Falle statt Chlorcalcium Salmiak anzuwenden. Man bekommt dann die Säuren frei von Beimengungen, so daß sie durch Schlemmen leicht trennbar sind. Die Ausbeute betrug bei Anwendung von 100 g Nitrobenzol 4 g Sulfanilsäure und 8 g Orthoanilinsulfosäure. Sie ist demzufolge, auf Nitrobenzol berechnet, doppelt so groß, als wenn man reines Phenylhydroxylamin anwendet Bemerkenswert ist, daß die Reaktion bei Anwendung von Salmiak um vieles stürmischer verläuft, als wenn man Chlorcalcium benutzt.

Die Hauptmenge des angewandten Phenylhydroxylamins wird von der schwefligen Säure zu Anilin reduziert, dessen schwefelsaures Salz in der Lösung vorhanden ist. Beim Eindampfen der Flüssigkeit bleibt ein grauer krystallinischer Körper zurück, der in Wasser leicht löslich ist und mit Alkalien ausgesprochen nach Anilin riechende Oeltropfen gibt. Mit Chlorkalklösung trat die für Anilin charakteristische Violettfärbung ein.

II.

Einwirkung von schwefliger Säure auf Orthotolylhydroxylamin.

Das Orthotolylhydroxylamin stellte ich nach Bamberger und Rising[1]) dar. Eine Mischung von 20 g Orthonitrotoluol, 30 ccm Alkohol, 2 g Salmiak und 20 ccm Wasser habe ich fast zum Sieden erhitzt und unter beständigem Umrühren 30 g Zinkstaub so eingetragen, daß die Flüssigkeit ohne äußere Wärmezufuhr dauernd 60—70° hatte. Das Einhalten dieser Temperatur ist sehr wichtig, denn sowohl bei einer niedrigeren, wie bei einer höheren Temperatur wird die Ausbeute erheblich kleiner. Das Eintragen des Zinkstaubes wird zweckmässig so reguliert, daß man eine fortwährende Dampfentwicklung beobachten kann. Die von Bamberger und Rising vorgeschriebenen 20 Minuten konnten ohne Wärmezufuhr nicht eingehalten werden, da die Reaktionswärme schon erheblich früher so stark nachläßt, daß die anfängliche Temperatur nicht erhalten werden kann Am günstigsten fällt die Ausbeute aus, wenn man den Zinkstaub innerhalb 12 –15 Minuten einträgt und dann die Reaktion noch eine Minute im Gange hält. Man kühlt dann rasch ab, filtriert und wäscht den Zinkschlamm mit Aether nach. Das alkoholisch-ätherische Filtrat wird im Vakuum vom Aether und Alkohol vollständig befreit und das rückständige Oel einigemal mit Wasser ausgewaschen, um es vom Salmiak zu befreien. Das Oel wurde so gut als möglich vom Wasser getrennt und im Vakuumexsikkator getrocknet. Diese Operationen sind sehr wichtig, denn kleine Verunreinigungen können das Festwerden des Orthotolylhydroxylamins verhindern. Die gut getrocknete Flüssigkeit wird in 20 ccm Benzol aufgenommen und langsam in

[1]) Ann. 316, 278.

200 ccm, in einer Kältemischung befindlichen Petroläthers eintropfen gelassen. Das Orthotolylhydroxylamin fällt dabei als ein krystallinisches weisses Pulver aus, das filtriert und mit kaltem Petroläther nachgewaschen wird.

Es schmilzt bei 44°. Um größere Mengen Orthotolylhydroxylamin zu gewinnen, habe ich die Darstellung mehrmals wiederholt und dabei Ausbeuten bis 80% erzielt.

Auch für die Darstellung des Orthotolylhydroxylamins versuchte ich die von Wislicenus und Kaufmann angegebene Aluminiumamalgammethode anzuwenden; konnte aber nach derselben trotz aller Bemühungen kein festes Hydroxylamin erhalten.

Sulfurierung.

30 g von dem in der oben angegebenen Weise erhaltenen festen Orthotolylhydroxylamin löste ich in 200 ccm 60%igem Alkohol, kühlte in einer Kältemischung stark ab und leitete die schweflige Säure direkt in die Flüssigkeit ein. Nach kurzer Dauer des Einleitens trat trotz des guten Kühlens eine starke Erwärmung ein, was für die Entstehung der Sulfosäuren sehr nachteilig ist, da die Hydroxylamine in diesem Falle große Neigung haben, in die entsprechenden Aminverbindungen überzugehen. Tatsächlich war nach Beendigen des Einleitens keine Spur von ausgefallener Säure vorhanden und die in Lösung befindliche Säure war so gering, daß sie nicht ausreichte, um damit Versuche anstellen zu können.

Bei einem zweiten Versuch habe ich, um eine Erwärmung möglichst zu vermeiden, die schweflige Säure nicht in die Lösung des Orthotolylhydroxylamins, sondern auf dieselbe geleitet, so daß nur Oberflächenwirkung vorhanden war; die Flüssigkeit selbst habe ich gerührt, um so eine allmähliche Sättigung mit schwefliger Säure zu erreichen. Auf diese Weise habe ich die Erwärmung der Flüssigkeit ganz vermeiden können; Eiskühlung ist daher kaum mehr nötig. Die Ausbeute war viel günstiger als vorher, was

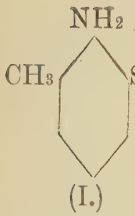
schon daran zu erkennen war, daß sich Säure, wenn auch in geringen Mengen, in schönen Nadeln ausgeschieden hatte. Ich filtrierte nun die Säure ab, erwärmte das Filtrat bis zur gänzlichen Entfernung der schwefligen Säure und neutralisierte mit kohlensaurem Barium. Dann wurde das Ganze der Wasserdampfdestillation unterworfen, um die Säuren von entstandenen, flüchtigen Nebenprodukten zu befreien.

Als solche Nebenprodukte bekam ich 1) Azoxytoluol, das sich im Kühler als schöner, gelbe Nadeln bildender Körper vom Schmelzpunkt 58° absetzte; 2) Orthotoluidin, welches eigentlich das Hauptprodukt der Reaktion ist. Dasselbe habe ich isoliert, indem ich das Destillat mit verdünnter Salzsäure versetzte und noch vorhandenes Nitrotoluol und Azoxyverbindung mittels Aether fortnahm; die Lösung wurde dann eingeengt, mit Natronlauge übersättigt und das ausgeschiedene Orthotoluidin mit Aether aufgenommen. Die Menge desselben war sehr beträchtlich. Der Siedepunkt lag bei 197°.

Nachdem so die Bariumsalze der Säuren vollständig von Nebenprodukten befreit waren, habe ich die schon während der Wasserdampfdestillation dunkelrot gefärbte Flüssigkeit eingeengt, wobei sie noch dunkler wurde. Diese Dunkelfärbung konnte ich auch dadurch nicht beschränken, daß ich bei einem weiteren Versuch das Einengen im Vakuum vornahm. Auch nach längerem Kochen mit Tierkohle wird die Lösung nicht farblos. Um die Säuren frei zu machen, versetzte ich die nicht zu weit eingeengte Lösung mit soviel Schwefelsäure, daß das Barium eben gefällt wurde; das Filtrat wurde dann weiter eingeengt.

Nach dem Erkalten hatte sich eine größere Menge Säure abgeschieden, die aus Nadeln bestand.

Es handelte sich nun darum, eine Trennung der entstandenen Säuren vorzunehmen. In Betracht kommen nach den Erfahrungen beim Phenylhydroxylamin die Säuren:

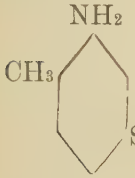


(I.)

und

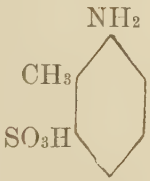
(II.)

während theoretisch auch noch die Säuren:



(III.)

und



(IV.)

möglich sind.

Die Orthotoluidinorthosulfosäure (I.) ist von Pechmann[1]) beschrieben. Sie bildet farblose mikroskopische Nadeln, die in heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser und Alkohol wenig löslich sind. Das Bleisalz krystallisiert in wohlausgebildeten mikroskopischen Prismen, die dem monoklinischen System angehören.

Die Orthotoluidinmetasulfosäure (III.) ist von Hayduck[2]) und von Claus und Immel[3]) studiert worden. Sie kristallisiert aus conc. wässeriger Lösung in farblosen, durchsichtigen, langen Nadeln, aus verdünnter in Säulen.

Das Bariumsalz bildet langgestreckte säulenförmige Tafeln, die dem rhombischen System angehören, an der Luft nicht verwittern und beim Erhitzen im Toluolbade $2^1/_2$ Mol. Wasser verlieren Das Bleisalz gibt gut ausgebildete gelblich gefärbte monoklinische Kristalle, ohne Kristallwasser, die viel schwerer löslich sind, als das Bariumsalz.

Die Orthotoluidinparasulfosäure (II.) wurde von Gervor[4]), Pagel[5]) und Neville Winther[6]) untersucht.

[1]) Ann. 173, 215.
[2]) » 172, 204.
[3]) » 265, 67.
[4]) » 169, 374.
[5]) » 176. 292.
[6]) B. 13. 1941.—

Sie kristallisiert aus Wasser in feinen farblosen Nadeln, die in Alkohol unlöslich, in kaltem Wasser schwer, in heißem weit leichter löslich sind. Das Bariumsalz wird aus Wasser in rhombischen Tafeln mit 7 Mol. Kristallwasser erhalten. Das Bleisalz bildet farblose lange Kristalle. — Säure (IV.) ist nicht beschrieben.

Wie aus den angegebenen Eigenschaften der Säuren hervorgeht, sind dieselben als solche schwer von einander trennbar, da sie sehr ähnlich sind. Alle drei kristallisieren in Nadeln, sind in heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer und in Alkohol fast unlöslich. Demzufolge habe ich zunächst die leichter zu unterscheidenden Bariumsalze hergestellt. Zu diesem Zwecke wurde die Lösung der Säuren mit Bariumkarbonat neutralisiert und das Filtrat in einer Schale im Exsikkator verdunsten gelassen Hierbei schieden sich bräunliche Warzen von undeutlichem Bau aus, die in Wasser sehr leicht löslich waren und infolgedessen aus mäßig verdünntem Alkohol umkristallisiert wurden. Es ergaben sich einheitlich aussehende Blättchen, die sich beim Erhitzen im Xylolbade (Temp. 127°) als Wasserfrei erwiesen und bei höherem Erhitzen im Luftbad (Temp 135°) sich zersetzten. Aus der ursprünglichen Mutterlauge erhielt ich noch eine zweite Kristallisation von Warzen, die ich ebenfalls aus mäßig verdünntem Alkohol umkristallisierte; dabei ergab sich eine Kristallisation von kleinen tafelförmigen Krystallen, die ich ihrer geringen Menge wegen vorläufig zurückstellte Eine spätere Untersuchung zeigte, daß darin noch ein Gemisch vorlag.

Bei einem zweiten Versuch habe ich die Lösung der Bariumsalze einer langsamen Verdunstung an der Luft unterworfen. Neben Warzen schieden sich in diesem Falle schön ausgebildete rhombische Tafeln aus, die soweit als möglich durch Auslesen von den Warzen getrennt wurden. Beim weiteren Verdunsten erhielt ich noch eine zweite Kristallisation von Wärzchen und Tafeln, nur mit dem Unterschiede, daß hier die Tafeln, die ich ebenfalls durch Auslesen isolierte, noch reichlicher vorhanden waren.

Die letzte Mutterlauge ergab nach vollständiger Verdunstung das gleiche Gemisch. Die Tafeln zeigten sich in diesem Falle verwittert, während die Warzen ihren ursprünglichen Charakter behalten hatten

Um die durch Auslesen erhaltenen tafelförmigen Kristalle vollkommen rein zu gewinnen, wurden sie mehrmals aus Wasser umkristallisiert und dann zunächst einer Wasserbestimmung unterworfen. Das Ergebnis war, daß das Salz 7 Mol. Wasser enthält.

0,3238 Subst. gaben 0,0606 H_2O = 18,55% H_2O } ber. 19,80%
0,1128 » » 0,0220 H_2O = 19,50% H_2O } entspricht $7H_2O$.

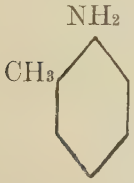
Zwei Bariumbestimmungen lieferten folgende Resultate:

0,2632 Subst. gaben 0,1186 $BaSo_4$ = 26,49% Ba } ber. 26,91% Ba.
0,0908 » » 0,0242 » » = 26,65% » }

Demzufolge gehört dieses schön kristallisierte Bariumsalz der Orthotoluidinparasulfosäure an.

Nun bemühte ich mich, das zweite Bariumsalz, das in Warzen ausgefallen war, (vergl. S. 12) in besser kristallisierter Form zu erhalten, um es dann einer Analyse unterwerfen zu können; doch kam ich trotz verschiedener Versuche, bei denen ich zuerst Wasser, dann verdünnten Alkohol anwendete, nicht zum Ziel.

Ich preßte nun die Warzen zwischen Filtrierpapier ab, um sie in lufttrockenem Zustande einer Wasserbestimmung zu unterwerfen, doch scheiterte der Versuch daran, daß die Substanz an das Papier angeklebt war und sich davon ohne Mitreißen von Fasern nicht trennen ließ. Da ich so zu keinem Resultat kam, bin ich zum Bleisalz übergegangen, welches, wenn es der Orthotoluidinorthosulfosäure:



entsprach, nach den Angaben von H. v. Pechmann in kleinen Nadeln kristallisieren mußte, die monoklinische Prismen darstellten.

Das Bleisalz habe ich dargestellt, indem ich das Barytsalz mit Schwefelsäure zersetzte und überschüssiges Bleikarbonat hinzufügte. Tatsächlich bekam

ich beim Einengen des Filtrates feine Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich waren. An der Luft und im Exsikkator verwitterten sie auch nach längerem Stehen nicht. Im Toluolbade verlieren sie dagegen 2 Mol. Kristallwasser.

0,1266 g Subst. gaben 0,0076 H_2O = 6% H_2O; ber. 5,75% Bleibestimmung.

0,1190 g Subst. gaben 0,0618 g $PbSo_4$ = 35,48% Pb; ber. 35,75%

Um mit Sicherheit behaupten zu können, daß das erhaltene Bleisalz dasjenige der Orthotoluidinsulfosäure ist, habe ich von den anderen schon bekannten Säuren ebenfalls die Bleisalze dargestellt, da sich dieselben schon in der Kristallform von dem Bleisalz der Orthotoluidinorthosulfosäure charakteristisch unterscheiden. Für die Darstellung des Bleisalzes der Orthotoluidinmetasulfosäure stand mir ein Präparat dieser Säure zur Verfügung, das ich nebst dem zugehörigen Bariumsalz zu Vergleichszwecken schon früher nach Claus und Immel hergestellt hatte.

Ich schiebe die Beschreibung dieser Darstellung hier ein.

Ein Teil reines kristallisiertes schwefelsaures Orthotoluidin wurde in 2 Teile einer unter 0° abgekühlten rauchenden Schwefelsäure von 50% SO_3- Gehalt eingetragen und diese Mischung solange bei einer 0° nicht übersteigenden Temperatur geschüttelt, bis in der entstandenen braunen dickflüssigen Masse sich die Abscheidung geringer Mengen eines flockigen, roten Niederschlages bemerkbar machte. Nun wurde das Reaktionsprodukt vorsichtig unter Vermeidung einer Erwärmung in Eiswasser eingetragen und die wässrige Säurelösung — zunächst ebenfalls noch unter Vermeidung einer Erwärmung — mit Bariumcarbonat neutralisiert. Ich erhielt so das Bariumsalz der Orthotoluidinmetasulfosäure mit den Eigenschaften, die Claus und Immel dafür angeben. Insbesondere enthielt das Salz 2½ Mol. H_2O.

1,2042 g Subst. gaben 0,1650 g H_2O = 8,6% H_2O
1,2046 » » » 0,1030 » H_2O = 8,6% H_2O } ber. 8,12%
1,1302 » » » 0.0980 » H_2O = 8,16% H_2O

Die Säure selbst erhielt ich durch Zerlegen des Bariumsalzes mit der gerade nötigen Menge Schwefelsäure. Sie scheidet sich aus der eingeengten Lösung in langen derben Nadeln aus, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind. Um aus der Säure das Bleisalz zu erhalten, wurde ihre wässerige Lösung mit Bleikarbonat neutralisiert und das Filtrat vom überschüssigen Bleikarbonat eingeengt. Hierbei schied sich das ziemlich schwer lösliche Salz in schön entwickelten derben, diamantglänzenden, monoklinen Tafeln ab, die weder an der Luft, noch beim Erhitzen im Xylolbad Wasser abgaben, also in jeder Beziehung von dem oben beschriebenen Bleisalz verschieden sind.

Das Bleisalz der Orthotoluidinparasulfosäure das aus dem entsprechenden Bariumsalz dargestellt wurde bildete langgestreckte flache Kristalle, die in kaltem Wasser viel leichter löslich sind, als die der zwei anderen, auch verwittern sie schon beim Liegen an der Luft. Eine Wasserbestimmung konnte wegen Mangel an Material nicht mehr ausgeführt werden.

Auch aus dem Orthotolylhydroxylamin entstehen also bei der Einwirkung von schwefliger Säure im Gegensatz zu den Angaben von Brettschneider zwei Säuren und zwar, wie beim Phenylhydroxylamin, neben der Orthosäure die Parasulfosäure. Da das Bleisalz der Orthotoluidinsulfosäure in kaltem Wasser viel schwerer löslich ist, als das der Orthotoluidinparasulfosäure, so ist dies die günstigste Art, die zwei entstandenen Säuren zu trennen. —

III.

Einwirkung von schwefliger Säure auf Paratolylhydroxylamin.

Das Paratolylhydroxylamin stellte ich nach Bamberger und Rising[1]) dar, indem ich 50 g Paranitrotoluol in 100 ccm Alkohol löste und mit 50 ccm doppeltnormaler, heißer wässeriger Salmiaklösung vermischte. Der dadurch entstandenen Emulsion, deren Temperatur 60—70° betrug, fügte ich anfänglich, wie Bamberger und Rising[1]) angegeben, 80 g Zinkstaub in Portionen von 1—2 g im Verlaufe einer Viertelstunde hinzu. Ich fand jedoch, daß beim Eintragen solch großer Portionen die Reaktion sehr stürmisch verläuft, so daß das Einhalten der oben angegebenen Temperatur während der ganzen Dauer der Reaktion sehr schwierig ist. Aus diesem Grunde habe ich den Zinkstaub ununterbrochen, jedoch in ganz kleinen Portionen eingetragen und gesorgt, daß die Temperatur gleichmäßig bei 60—70° bleibt.

Dies wird erreicht, wenn man den Zinkstaub während etwa 20 Minuten einträgt. Man läßt dann die Reaktion noch 3—4 Minuten im Gange und trennt nach raschem Abkühlen die Reaktionsflüssigkeit vom Zinkschlamm durch Absaugen auf der Nutsche. Das Filtrat haben Bamberger und Rising, ohne den Zinkschlamm nachzuwaschen, in einen halben Liter Eiswasser gegossen, wobei sich die Hydroxylaminverbindung ausschied. Den Zinkschlamm, der noch beträchtliche Mengen Hydroxylamin enthielt, vereinigten sie mit der Mutterlauge und schüttelten mit Aether aus. Nach dem Abdestillieren des Aethers gossen sie die rückständige alkoholiche Lösung, wie Hauptmenge in Eiswasser. Ich habe im Gegenteil hiezu, wie früher beim Orthotolylhydroxylamin den Alkohol im Vakuum

[1]) Anm. 316. 280.

abdestilliert und die auf diese Weise sofort fest erhaltene Hydroxylaminverbindung einigemale mit Wasser ausgewaschen, um sie vom Salmiak zu befreien. Das Produkt wurde nun noch mit Petroläther nachgewaschen und so vollkommen weiß in glänzenden bei 93° schmelzenden Blättchen erhalten. Die Ausbeute betrug 20 g aus 50 g Paranitrotoluol.

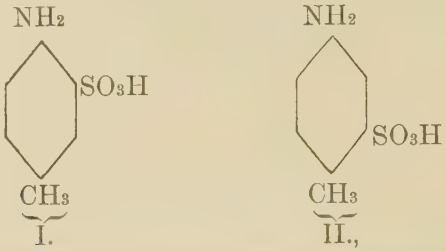
Sulfurierung.

20 g des so gewonnenen Paratolylhydroxylamins löste ich in 60%igem Alkohol und verfuhr mit dem Einleiten der schwefligen Säure so wie beim Orthotolylhydroxylamin, indem ich sie unter starkem Umrühren auf die Oberfläche einwirken ließ. Es schieden sich dabei lange, feine Nadeln einer Säure aus. Nach Beenden des Einleitens der schwefligen Säure trieb ich den Überschuß davon durch Erwärmen der Flüssigkeit aus. Dann neutralisierte ich mit kohlensaurem Barium und destillierte mit Wasserdampf, um flüchtige Nebenprodukte zu entfernen. Neben orangegelben Nadeln, die sich schon im Kühlrohr absetzten, wurde hierbei ein trübes Destillat erhalten. Das gelbe Produkt war in kaltem Alkohol schwer löslich und konnte aus heißem Ligroin umkristallisiert werden; es besaß jedoch keinen glatten Schmelzpunkt, sondern begann bei 65° zusammenzubacken und war erst bei 126° vollständig geschmolzen. Es war wahrscheinlich ein Gemisch von Azoxyverbindung, wie auch eine analoge Verbindung bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Orthotolylhydroxylamin entsteht, und einer andern Substanz, in welcher ich p-Azotoluol vermute. Eine Trennung konnte ich leider nicht vornehmen, da die mir zur Verfügung stehende Menge zu diesem Zwecke nicht ausreichte.

In dem Destillat waren erhebliche Mengen von Paratoluidin enthalten, das ich durch Behandeln mit Salzsäure von geringen Mengen p-Nitrotoluol befreite und durch Übersättigen der salzsauren Lösung mit Natronlauge und Aus-

schütteln mit Äther als freie Base erhielt. Der Schmelzpunkt betrug 44°.

Im Rückstand konnten theoretisch die Bariumsalze der folgenden Säuren enthalten sein:



wahrscheinlich war jedoch nach den bisherigen Erfahrungen nur die Säure (I.) darin.

Die Paratoluidinorthosulfosäure ist unter dem Namen Paratoluidinmetasulfosäure von H. von Pechmann[1]) beschrieben. Sie kristallisiert in Nadeln, die in Wasser und verdünntem Alkohol bei Siedehitze leicht, in der Kälte dagegen schwer löslich sind. Über Schwefelsäure und beim Erhitzen im Toluolbad verlieren sie 1 Mol. Wasser. Das Bariumsalz scheidet sich aus konzentrierter, wässeriger Lösung in durchsichtigen, farblosen, sechseckigen Blättchen ab, die an der Luft und über Schwefelsäure nicht verwittern. Bei 130° gibt es ein Mol. Wasser ab — (in der Arbeit von H. von Pechmann ist infolge eines Druckfehlers 3 Mol. Wasser angegeben). — Das Bleisalz besteht aus langen, farblosen Nadeln und ist viel schwerer löslich als das Bariumsalz; es enthält 2 Mol. Wasser.

Die Paratoluidinmetasulfosäure wurde von Pagel[2]) untersucht. Sie besteht aus in kaltem Wasser schwer löslichen farblosen Nadeln. Das Bariumsalz bildet sehr leicht lösliche mikroskopische Prismen mit $2^1/_2$ Mol. Wasser. Das Bleisalz ist sehr leicht löslich und wird in undeutlichen, zu Krusten vereinigten Kristallen erhalten.

Den Voraussetzungen entsprechend habe ich tatsächlich nur eine Säure auffinden können. Einen Teil derselben

[1]) Ann. 173. 197.
[2]) Ann. 176. 305.

bildeten die oben erwähnten langen Nadeln, die sich schon beim Einleiten der schwefligen Säure in die Lösung des Paratolylhydroxylamins ausgeschieden hatten; den in Lösung befindlichen Teil isolierte ich in der üblichen Weise als Bariumsalz. Dasselbe wurde in gefärbten Warzen erhalten, die auch nach dem Kochen mit Tierkohle nicht farblos wurden und keine deutliche Kristallform zeigten, während Pechmann farblose, sechseckige Blättchen erhielt. Es ist in Wasser leicht löslich.

Die zwischen den Filtern getrocknete Substanz blieb beim Liegen an der Luft und im Exsikkator unverändert, verlor aber beim Erhitzen im Xylolbade 1 Mol. Wasser.

0,4438 g Subst lieferten 0,0200 g H_2O = 4,5 % H_2O } ber.
0,4044 g » » 0,0184 g » = 4,5 % » } 5,03 %
0,4238 g » gab 0,1922 g Ba. SO_4 = 26,66 % Ba } ber.
0,3860 g » » 0,1754 g » » = 26,71 % » } 26,91 %

Das Bleisalz kristallisiert aus kaltem Wasser in schwer löslichen, radial verwachsenen langen Nadeln.

Wie aus den Eigenschaften des Barium- und des Bleisalzes hervorgeht, stimmt die von mir erhaltene Säure mit der von H. v. Pechmann beschriebenen überein.

IV.

Einwirkung von schwefliger Säure auf Metatolylhydroxylamin.

Das Metatolylhydroxylamin stellte ich nach Bamberger und Rising[1]) dar, indem ich 10 g Metanitrotoluol, 1 g Salmiak, 10 g H_2O und 25 ccm Alkohol bis zum Sieden erhitzte und nach Entfernung der Flamme unter andauerndem, starkem Rühren mittels Turbin innerhalb 10—12 Minuten derartig 15 g Zinkstaub portionsweise zufügte, daß die Reaktion auch ohne äußere Wärmezufuhr an Lebhaftigkeit nicht nachließ. Am besten erreicht man dies, wenn man so verfährt, wie ich es beim Orthotolylhydroxylamin beschrieben habe. Nach dem Eintragen des Metalls wird noch eine Minute gerührt, dann abgekühlt, vom Zinkschlamm abgenutscht und mit warmem Alkohol nachgewaschen. Die Reaktionsflüssigkeit wird im Vakuum vom Alkohol befreit, das zurückgebliebene feste Hydroxylamin mit Wasser nachgewaschen und nach dem Lösen in wenig Benzol unter Umrühren mit Petroläther gefällt. Das Metatolylhydroxylamin bildet schöne weiße Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 68° liegt. Die Ausbeute betrug 15 g aus 40 g Metanitrotoluol.

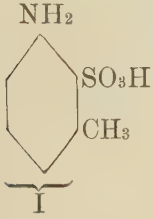
Sulfurierung.

Die erhaltenen 15 g Metatolylhydroxylamin löste ich in 60%igem Alkohol und leitete auf die Oberfläche der Lösung unter Umrühren schweflige Säure. In diesem Falle schied sich keine feste Säure aus. Nach vollendetem Einleiten trieb ich die überschüssige schweflige Säure aus und unterwarf die Reaktionsflüssigkeit, nach vorherigem Neutralisieren mit Bariumkarbonat, zur Entfernung der Nebenprodukte, der Wasserdampfdestillation. Ich fand im Destillat

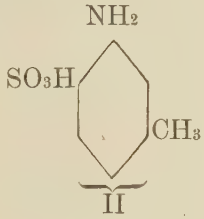
[1]) Ann. 316, 283.

nur das Metatoluidin (Siedepunkt 197°). Die Azoxyverbindung konnte ich nicht nachweisen.

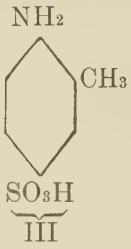
Der Rückstand der Wasserdampfdestillation enthielt die Bariumsalze, wie ich an einer Probe mit Schwefelsäure festgestellt habe Da beim Sulfurieren der aromatischen Hydroxylamine mit schwefliger Säure die Sulfogruppe in die Ortho- und Parastellung zur Amidogruppe tritt, wie es schon in zwei Fällen bewiesen ist, so lag die Möglichkeit vor, daß hier drei Säuren entstanden waren, nämlich:



I

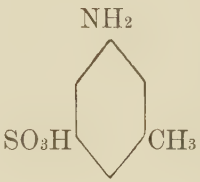


II



III

während theoretisch noch die Säure:



möglich ist.

Die Metatoluidinorthosulfosäure ist von Lorenz[1]) beschrieben Sie scheidet sich aus verhältnismäßig wenig Wasser als weißes Pulver ab, aus viel Wasser in kleinen, durchsichtigen, rhombischen Tafeln und Blättchen, welche mit Tierkohle gekocht in einheitliche, fettglänzende, rhombische Tafeln übergehen. Sie enthält kein Kristallwasser. Das Bleisalz bildet harte, gelblichgraue Warzen und enthält 3 1/2 Mol. Kristallwasser. Das Bariumsalz kristallisiert aus konzentrierter Lösung in dünnen Tafeln, oder langen, dem Harnstoff gleichenden Prismen.

Die zweite Metatoluidinorthosulfosäure (II.) ist unter dem Namen Metatoluidinparasulfosäure von Hayduck[2])

[1]) Ann. 172, 185.
[2]) Ann. 174, 350.

beschrieben Sie bildet scharf ausgeprägte, büschelförmig vereinigte mikroskopische Nadeln, die in Wasser und Weingeist schwer löslich sind. Aus heißer, wässeriger Lösung scheidet sie sich als äußerst voluminöse Kristallisation ab, die beim Filtrieren sehr zusammenfällt und auf dem Filter eine dünne, glänzende Haut bildet. Aus sehr verdünnter Lösung kristallisiert sie in schneeweißen, mit bloßem Auge deutlich erkennbaren Nadeln. Sie enthält 1 Mol. Wasser. Die Lösung des Bariumsalzes setzt beim Verdunsten an der Oberfläche eine Salzhaut ab und liefert nach starkem Einengen amorphe Massen. Auch das Bleisalz kristallisiert nicht, sondern scheidet sich aus konzentrierter Lösung in voluminösen Flocken ab. Die Säuren III und IV sind nicht beschrieben.

Wie aus den angegebenen Eigenschaften der zwei schon dargestellten Säuren hervorgeht, besteht in ihrer Kristallisationsform ein wesentlicher Unterschied. Dieser Umstand schien mir geeignet, feststellen zu können, ob mehrere Säuren gebildet worden waren. Zu diesem Zwecke habe ich aus einem Teil des Bariumsalzes die Säuren mit der nötigen Menge Schwefelsäure freigemacht und nach dem Einengen kristallisieren lassen. Die Kristalle ergaben, unter dem Mikroskop untersucht, daß ein Gemisch vorliegt. Neben sehr charakteristischen, wohlausgebildeten dreieckigen Formen waren rhombische, säulenförmige Kristalle vorhanden.

Nun handelte es sich um die Trennung. Da das Bariumsalz der von Lorenz beschriebenen Säure aus konzentrierter Lösung gut kristallisiert, so versuchte ich die entstandenen Säuren auf diese Weise zu trennen. Doch schied sich auch nach langem Stehen und bei allmählichem Verdunstenlassen an der Luft kein kristallinisches Salz aus. Demzufolge habe ich auf die übliche Weise das Bleisalz dargestellt, um so eine Trennung zu erzielen. Aus der eingeengten, doch verhältnismäßig verdünnten Lösung schieden sich derbe, strahlig angeordnete Kristalle ab, welche aufgelöst und mit Tierkohle gekocht, schöne, weiße Nadeln gaben, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Nach

mehrmaligem Umkrystallisieren unterwarf ich sie der Analyse, wobei sich ergab, daß sie vollständig wasserfrei sind. Für Blei erhielt ich dagegen Werte, welche für das normale Bleisalz einer Monosulfosäure viel zu hoch waren und eher einer Disulfosäure oder dem basischen Bleisalz einer Monosulfosäure entsprachen. Um festzustellen, welche Säure vorlag, habe ich das Bleisalz mittels Schwefelwasserstoff zersetzt und von der freien Säure den Schwefel bestimmt, der für eine Monosulfosäure 17,11 %, für eine Disulfosäure 25,92 % betragen mußte. Hierbei wurde gefunden, daß der Schwefel genau für eine Monosulfosäure stimmt. 0,1806 g Substanz gaben 0,2268 g $BaSO_4$ = 17,22 % S.

Da somit eine Disulfosäure ausgeschlossen war, blieb nichts anderes übrig, als anzunehmen, daß sich ein basisches Bleisalz gebildet hatte, für welches der Bleigehalt annähernd stimmt. Zwei Analysen, bei welchen das Blei mittels Ammoniumkarbonat gefällt wurde, ergaben für:

0,1008 g Subst. 0,0538 g PbO = 49,5 % Pb.
0,1589 g » 0,0806 g » = 47,07 % » } ber. 50,4 %.

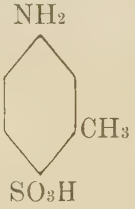
Die Säure selbst gibt aus wenig Wasser kristallisiert ein weißes Pulver, aus viel Wasser Blättchen und durchsichtige rhombische Säulen. Sie enthält kein Kristallwasser, denn nach dem Erhitzen im Xylolbade blieb ihr Gewicht konstant. Sie entspricht demzufolge der von Lorenz beschriebenen Säure. Eine Differenz besteht dagegen hinsichtlich des Bleisalzes.

Aus der Mutterlauge des in Nadeln kristallisierenden Bleisalzes schied sich ein in radial verwachsenen schmalen Blättchen kristallisierendes Bleisalz aus, welches in Wasser sehr leicht löslich ist. Im Xylolbade erhitzt, verlor es zwei Mol. Wasser, die auch im Exsikkator über Schwefelsäure allmählich abgegeben werden.

0,1546 g Subst. verloren 0,0087 g H_2O = 5,62 % } ber. 5,87 %
0,2080 g » » 0,0118 g » = 5,67 % }
0,1459 g » gaben 0,0758 g $PbSO_4$ = 35,50 % Pb } ber. 37,75 %
0,1962 g » » 0,1018 g » = 35,42 % » }

Die Säure bildet ein fein kristallinisches Pulver, das unter

dem Mikroskop gesehen aus den oben beschriebenen dreieckigen Formen besteht. Scheidet sich die Säure aus relativ verdünnter wässeriger Lösung ab, so kristallisiert sie in prismatischen Kristallen, aus denen durch Verkürzung die dreieckigen Formen rekonstruierbar sind. Da sich diese Säure in ihrer Kristallform wesentlich von der von Lorenz und von der von Hayduck beschriebenen Säure unterscheidet, so darf man wohl annehmen, daß sie die in der Literatur noch nicht beschriebene Metatoluidinparasulfosäure



ist.

V.

Einwirkung von schwefliger Säure auf α-Naphtylhydroxylamin.

Da die Zinkstaubmethode für die Darstellung des α-Naphtylhydroxylamins mit Schwierigkeiten verbunden ist, bin ich zu der von Willstätter und Kubli[1]) angegebenen Methode übergegangen, nach welcher Nitroverbindungen mit Schwefelammonium reduziert werden. 20 g Nitronaphtalin werden in 500 ccm 96%igem Alkohol gelöst und bei 0° bis zur Sättigung zuerst Ammoniak eingeleitet und dann bei derselben Temperatur Schwefelwasserstoff, bis sich im Kolben eisblumenähnliche Kristalle von Schwefelammonium abgeschieden hatten. Das Reaktionsprodukt läßt man bei 0° einen Tag stehen und gießt es dann in 1200 ccm Eiswasser. Das Naphtylhydroxylamin scheidet sich hierbei sehr voluminös in gelben Blättchen aus, welche abgenutscht und mit Eiswasser nachgewaschen, bei 78° schmelzen. Die Ausbeute betrug 15 g.

Sulfurierung.

Das auf diese Weise erhaltene α-Naphtylhydroxylamin trug ich in 60%igen Alkohol ein, worin es sich nur zum Teil löste; die Hauptmenge blieb ungelöst. Auf die Oberfläche dieses Gemisches leitete ich schweflige Säure. Hierbei ging ein weiterer Teil des α-Naphtylhydroxylamins in Lösung. Der Rest verwandelte sich in einen pulverigen, etwas hellgelben Körper. Nach beendeter Reaktion filtrierte ich von dem festen Körper ab und kochte ihn zum Zwecke seiner Lösung mit Alkohol. Dabei ging jedoch nicht alles in Lösung, sondern es blieb ein weißes Pulver zurück.

Aus der alkoholischen Lösung schied sich nach einiger Zeit ein granatroter, anscheinend im rhombischen System

[1]) B. 41. 1936.

kristallisierender Körper aus, der bei 126° schmolz. In konzentrierter Schwefelsäure löste er sich mit violetter Farbe, die später in Blau überging. Diese Eigenschaften sind charakteristisch für die Azoxyverbindung des α-Naphtylamins.

Den weißen Körper prüfte ich zuerst auf Schwefel, der sich tatsächlich darin befand. In Alkalien war das Produkt leicht löslich, in ammoniakalischer, wie auch in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung gab es die für die Naphtionsäure charakteristische rotviolette Fluorescenz. In kaltem Wasser ist die Säure äußerst schwer löslich und gibt mit Wasser gekocht sehr feine, atlasglänzende, mikroskopische Nadeln.

Um die Säure weiter als Naphtionsäure zu identifizieren, habe ich ihr Natriumsalz dargestellt, das für sie charakteristisch ist, da es 4 Mol. Wasser enthält, von welchem $3\,^1/_2$ beim Erhitzen auf 80° abgegeben werden.

Die Darstellung des Natriumsalzes geschah durch genaues Neutralisieren der Säure mit Soda.

Da es in Wasser äußerst leicht löslich ist und nur aus sehr konzentrierter Lösung auskrystallisiert, so empfiehlt es sich, die Lösung eher schwach sauer reagieren zu lassen, denn im entgegengesetzten Fall ist man der Gefahr ausgesetzt, daß das Salz nicht frei von Soda zu erhalten ist. Die Kristalle des Natriumsalzes bilden gut entwickelte, große durchsichtige Tafeln, die dem monoklinen System angehören. Die bei 80° ausgeführte Wasserbestimmung ergab in:
0,2422 g Säure 0,0482 g H_2O = 19,90 % H_2O. Ber. 19,87 %.
Von der bei 80° getrockneten Substanz, welche noch $^1/_2$ Mol. Wasser enthält, habe ich eine Natriumbestimmung vorgenommen, indem ich sie mit konzentrierter Schwefelsäure zerstörte. Nach Abrauchen der Schwefelsäure und Verbrennen der entstandenen Kohle, versetzte ich mit Ammonkarbonat und glühte neuerdings um das Natriumpyrosulfat zu zersetzen.
0,1942 g Subst. gaben 0,0531 Na_2SO_4 = 8,85 % Na. Ber. 9,0 %.

Aus dem Filtrat trieb ich durch Erwärmung die schweflige Säure aus, neutralisierte dann die Flüssigkeit mit Blei-

carbonat und unterwarf sie der Wasserdampfdestillation. Im Destillat befand sich neben dem bei der Reduktion unverändert gebliebenen α-Nitronaphtalin und der Azoxyverbindung α-Naphtylamin. Mit Salzsäure versetzt, ging letzteres in Lösung, während die zwei anderen Verbindungen zurückblieben und abfiltriert wurden.

Das Filtrat engte ich ein, wobei es sich blau färbte. Beim Neutralisieren mit Natronlauge entstand eine Trübung und es trat der unangenehme Geruch des α-Naphtylamins auf. Nach Ausäthern der Flüssigkeit und Abdampfen des Äthers blieben Nadeln zurück, deren Schmelzpunkt bei 49° lag.

In der von den Nebenprodukten durch Wasserdampfdestillation befreiten Flüssigkeit befand sich das Bleisalz einer Säure, aus der ich das Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt habe. Das Filtrat wurde eingeengt, wobei eine Rotfärbung eintrat, die auch durch Kochen mit Tierkohle nicht beseitigt werden konnte. Aus genügend konzentrierter Lösung kristallisierte dann eine Säure in langen farblosen, spießigen, stark entwickelten Nadeln, die in kaltem Wasser erheblich leichter löslich waren als die Naphtionsäure. Es war dies daran zu beobachten, daß sich die in Natronlauge gelöste Naphtionsäure mit Salzsäure versetzt, auch aus stark verdünnter Lösung wieder ausschied, während die andere Säure unter denselben Bedingungen in Lösung blieb. Von der leichter löslichen Säure, welche nach ihren Eigenschaften die Naphtylaminorthosulfosäure sein muß, stellte ich das Kaliumsalz dar, welches in für diese Säure charakteristischen, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln kristallisierte. Die Analyse des Kaliumsalzes ergab für:

0,1651 g Subst. 0,0543 g K_2SO_4 = 14,75 % K.
0,2186 g » 0,0696 g » = 14,17 % K. } ber. 14,94 %.

Da ich somit bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf aromatische Hydroxylamine mit alleiniger Ausnahme des Paratolylhydroxylamins, wo nur die Orthosäure entsteht, Ortho- und Paraamidosulfosäuren erhalten habe, wie es schon Schertel für Phenylhydroxylamin gefunden hatte, so sind Bretschneiders Angaben unrichtig.

VI.

Einwirkung von schwefliger Säure auf Parachinolinhydroxylamin.

Da es vor kurzem Herrn Lechner im hiesigen Laboratorium geglückt war, verschiedene Chinolinhydroxylamine darzustellen, habe ich schließlich noch einen orientierenden Versuch über die Einwirkung von schwefliger Säure auf das Parachinolinhydroxylamin angestellt. Ich beschränkte mich darauf, zu konstatieren, daß sich Sulfosäure gebildet hatte.

Die Darstellung des p-Chinolinhydroxylamins geschah nach der auch von Herrn Lechner benutzten Vorschrift, die Willstätter und Kubli für die Gewinnung des α-Naphtylhydroxylamins gegeben haben. 10 g p-Nitrochinolin werden in 250 ccm 96%igem Alkohol gelöst und bei 0° bis zur Sättigung zuerst Ammoniak und dann bei derselben Temperatur während 5—6 Stunden Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach eintägigem Stehen bei 0° wird das Reaktionsprodukt in Eiswasser gegossen, worauf sich nach einigen Stunden bei Eiskühlung Parachinolinhydroxylamin als voluminöser Niederschlag von weißen, glänzenden Blättchen ausscheidet, denen aber noch beträchtliche Mengen gelblicher Nadeln eines Fremdkörpers beigemischt sind. Da die Menge des erhaltenen Produktes nur gering war, habe ich es nicht weiter gereinigt, sondern direkt der Einwirkung der schwefligen Säure unterworfen. Zu diesem Zwecke trug ich es in 60%igen Alkohol ein, wobei ein großer Teil ungelöst blieb, und leitete, wie in den früheren Fällen, die schweflige Säure unter Rühren auf die Oberfläche der Flüssigkeit. Nach einiger Dauer der Einwirkung war ein roter Körper entstanden, dessen Menge beträchtlich war. Er war pulverig, in Alkohol unlöslich und schmolz bei 184°. Beim Kochen mit Wasser und Alkalien ging er in einen gelben, flockigen Körper vom Schmelzpunkt 206° über.

Eine Substanz von ähnlichen Eigenschaften hat Herr Lechner bei der Reduktion des p-Nitrochinolins mit Zinkstaub erhalten und als Azoxyverbindung identifiziert. Das Filtrat vom roten Körper habe ich nach Vertreiben der schwefligen Säure eingeengt und stehen lassen. Dabei schieden sich zwei Körper aus, deren Eigenschaften ich nicht mehr eingehend prüfen konnte. Die Mutterlauge neutralisierte ich mit Bariumkarbonat und prüfte das Filtrat auf einen Gehalt an Barium, das auch tatsächlich vorhanden war. Das Filtrat wurde vollständig zur Trockene eingedampft und eine Probe des Rückstandes auf Schwefel geprüft.

Auch diese Probe fiel positiv aus, so daß es also sehr wahrscheinlich ist, daß Aminochinolinsulfosäuren gebildet worden waren. Eine nähere Untersuchung habe ich nicht vorgenommen.